УДК 621.791:532.264:669.71

А.А.ЧУЛАРИС, Г.В.ЧУМАЧЕНКО, П.И. СЕЛЕЗНЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИКЕЛЯ С АЛЮМИНИЕМ В УСЛОВИЯХ ПАЙКИ

Исследованы состав и характер формирования переходного слоя, установлен механизм взаимодействия алюминия с никелем в условиях пайки.
Ключевые слова: пайка, разнородные материалы, алюминиевые припои, никель, реактивно-диффузионный спай.

Введение. В экспериментах по растеканию алюминия по никелю в условиях пайки установлено, что процесс является активационным и протекает в несколько стадий. На основании экспериментальных наблюдений и расчетных величин энергии активации процесса растекания и работы адгезии алюминия к никелю сделаны выводы, что на стадии смачивания лимитирующим процессом является удаление оксидных пленок, присутствующих на поверхности никеля, преимущественно на поверхности алюминиевого припоя. На стадии растекания в области относительно низких температур лимитирующими являются процессы растворения и атомной диффузии на межфазной границе алюминий – никель. В области относительно высоких температур лимитирующим процессом является реактивная диффузия, сопровождающаяся образованием интерметаллидных фаз в зоне взаимодействия припоя с подложкой.

Взаимодействие металлов с высокой реактивной активностью сопровождается образованием в переходной зоне интерметаллидных фаз. Свойства интерметаллидных фаз на границе взаимодействия и характер их формирования определяют свойства паяного соединения. Поэтому важно знать характер формирования переходной зоны спая и механизм взаимодействия алюминия с никелем в условиях пайки.

Постановка задачи. В задачу данной работы входило исследование кинетики формирования переходной зоны при взаимодействии алюминия с никелем в условиях пайки и установление механизма формирования спая.

Методы испытаний. Металлографическое изучение контактной границы раздела алюминий – никель проводили на поперечных макро- и микрошлифах образцов, полученных после опытов по растеканию алюминия по никелю в условиях совместного нагрева навески алюминиевого припоя (сплав АД1) с подложкой (никель НП2) до температуры 1123К и изотермической выдержки при этой температуре в течение 15 минут.

Шлифы исследовали на бинокулярном микроскопе МБИ-9, большом инструментальном микроскопе МИМ-8М. Фотографирование макро- и микрошлифов производили с использованием промышленной системы анализа изображения СИАМС-600.

Рентгеноспектральный анализ образцов проводили на растровом электронном микроскопе РЭММА-200-1. Для выявления химической и структурной неоднородностей соединений съемку осуществляли во вторичных электронах. При съемке в рентгеновских лучах соответствующих элементов изучали фазовую неоднородность. Для количественной оценки распределения элементов в исследуемых образцах записывали распределение соответствующих элементов при непрерывном сканировании поверхности образца под электронным лучом.

Параллельно осуществляли измерение микротвердости отдельных фазовых составляющих по ГОСТ 9450-76. При этом использовали метод восстановленного отпечатка от вдавливания четырехгранной алмазной пирамидки с квадратным основанием и углом при вершине 136^0 с усилием 0,49Н на микротвердомере ПМТ-3. Истинное значение микротвердости получали путем подсчета средней микротвердости из 5-10 параллельных измерений.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Исследование поперечного сечения спая никель – алюминий (рис. 1) показало, что на границе взаимодействия образовалась переходная зона, состоящая из двух фаз, отличающихся по цвету и характеру формирования, разделенных четкой ровной границей. Фаза со стороны никеля представляла собой сплошную полосу толщиной 30-40 мкм. Благодаря высокой хрупкости она выкрашивалась при изготовлении шлифов. Более светлая фаза со стороны алюминия кристаллизовалась в виде ячеистых вытянутых вдоль границы образований, от которых в сторону алюминия кристаллизовались образования игольчатой и островковой формы. Ширина переходной зоны (зона, в которой имеются включения интерметаллидной фазы) достигала 250 мкм.



Рис. 1. Микрошлиф спая никеля с алюминием, х60

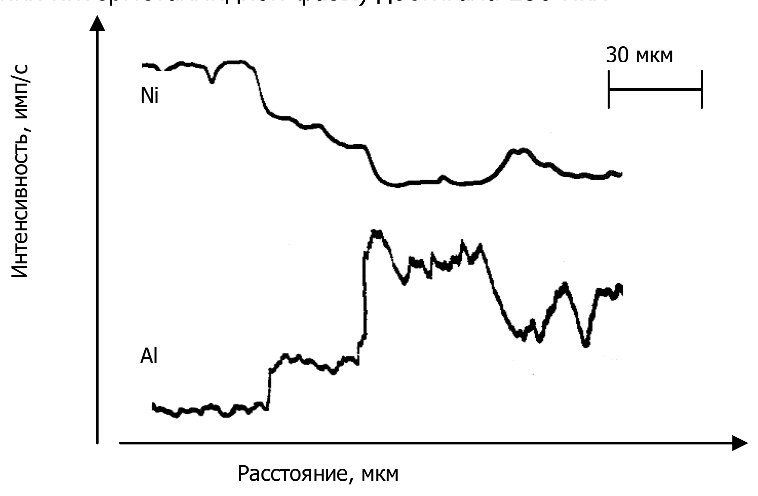


Рис. 2. Распределение элементов в спае никель - алюминий

Микрорентгеноспектральный анализ подтвердил наличие двух фаз постоянного состава в переходной зоне: на концентрационных кривых имеются два четко выраженных плато (рис. 2). Скачкообразное изменение содержания никеля и алюминия в переходном слое указывает на тот факт, что фазы образуются в результате реактивной диффузии, а их взаимная растворимость ограничена.

Характер изменения микротвердости по сечению образца перпендикулярно границе взаимодействия никель – алюминий представлен на рис.3.

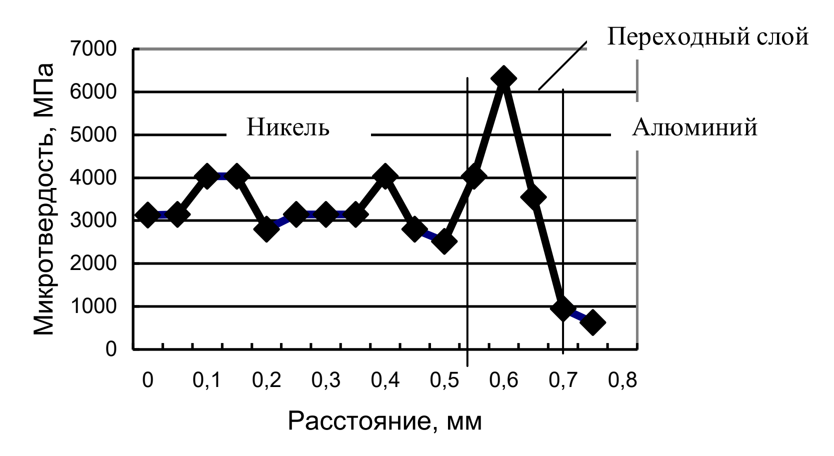


Рис. 3. Микротвердость спая никеля с алюминием

Микротвердость фазы со стороны никеля составила 6300-7500 МПа, со стороны алюминия - 4300 МПа, что близко к микротвердости фаз Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ соответственно. Литературные данные [1-6] о величине микротвердости алюминидов никеля представлены в табл.1. Микротвердость припоя уменьшалась от 560 МПа около переходной зоны до 440 МПа в верхней части капли.

Таблица 1

Микротвердость интерметаллидных фаз системы Al-Ni, МПа

Фаза	Микротвердость
$NiAl_3$	5684-5978 [1]; 7546 [2]; 5831 [3]; 8036 [4]
Ni_2Al_3	7056 [1]; 10927 [2]; 9800 [4]; 9300-12750 [5]
NiAl	3087 [6]
Ni_3Al	-

Так как при температурах эксперимента в системе никель – алюминий возможно образование двух интерметаллидных фаз Ni_2Al_3 и $NiAl_3$, то на основании микрорентгеноспектрального анализа и величины микротвердости можно предположить, что со стороны никеля образуется интерметаллид Ni_2Al_3, а со стороны алюминия - $NiAl_3$, остальная часть припоя представляет собой эвтектику Al-$NiAl_3$.

Анализ металлической системы Al-Ni [7, 2] показывает, что она характеризуется низкой величиной растворимости никеля в твердом алюминии (~0,05 мас.% при 913К [7]), образованием твердых растворов на основе никеля, наличием эвтектик и интерметаллидных фаз. Растворимость алюминия в никеле уменьшается от 11 мас.% при 1658К до 5,2 мас.% при нормальной температуре. Растворимость никеля в жидком алюминии при 1127К составляет 28,4 мас.% и повышается с ростом температуры. В интервале температур 923-1173К теплота растворения никеля в жидком алюминии составляет 60,8 кДж/моль, энергия активации растворения никеля в жидком алюминии равна 41,4 кДж/моль [8].

В системе алюминий – никель в зависимости от концентрации элементов, могут образоваться следующие интерметаллидные фазы: $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl, Ni_3Al. Фаза Ni_3Al (α') образуется при 86,71 мас.%Ni и 1668К по перитектической реакции и имеет область гомогенности 85,1-87,8 мас.% Ni при 873К и ниже. Фаза NiAl (β') при содержании 68,51 мас.% Ni образуется при кристаллизации из расплава, имеет открытый температурный максимум при 1911К и относится к конгруэнтным соединениям, имеет область гомогенности 64-76,5 мас.% при 873К и ниже. Интерметаллидные фазы Ni_2Al_3 (59,19 мас.% Ni) и $NiAl_3$ (42,03 мас.% Ni) образуются по перитектическим реакциям при 1406К и 1127К соответственно. Фаза Ni_2Al_3 имеет область гомогенности 55,3-60 мас.% Ni при 873К, фаза $NiAl_3$ области гомогенности не имеет. В расплаве перитектического состава, из которого образуется $NiAl_3$, содержится 28,4 мас.% Ni. Энтальпии образования алюминидов никеля [9-11] представлены в табл.2. По данным работы [12], энергия диссоциации соединений NiAl и Ni_3Al составляет 200 и 154 кДж/моль соответственно. Энергия активации диффузии алюминидов $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 в жидком алюминии составляют 32,6±4,2 и 42,3±4,8 кДж/моль соответственно [9].

Таблица 2

Теплота образования алюминидов никеля, $-\Delta H_{298}$, кДж/моль

Алюминид никеля	Величина
Ni_3Al	157,168 [9]
NiAl	153,4±8,4 [10]; 142,12 [9]; 142,5±10,5 [11]
Ni_2Al_3	28,424 [9]; 118,6±5,0 [10]
$NiAl_3$	15,884 [9]; 282,8±16,8 [10]; 159,2±10,5 [11]
$NiAl_2$	150,84±8,4 [10]; 158,4±10,5 [11]

Наши экспериментальные данные по кинетике растекания алюминия по никелю и литературные данные позволяют представить механизм взаимодействия никеля с алюминием следующим образом.

После разрушения оксидной пленки, которое происходило практически одновременно с расплавлением припоя, начинался процесс растворения никеля в расплаве алюминия. Известно, что добавки никеля снижают вязкость жидких сплавов Al-Ni, она минимальна в районе эвтектических концентраций (5,7%Ni при 913К) [2]. Процесс растворения никеля в алюминии является экзотермическим, что приводит к локальному повышению температуры на границе взаимодействия. В течение перегрева образ-

цов на 20-40^0 К выше температуры плавления припоя благодаря присутствию в алюминии растворенных атомов никеля и локальному повышению температуры снижалась вязкость расплава. Под действием силы тяжести и капиллярных сил припой оседал и смачивал подложку, что свидетельствовало об установлении физического контакта между расплавом алюминия и твердым никелем. Энергия активации процесса растекания алюминия по никелю на этой стадии, протекающей в области температур 963-993К, составляет 67,7 кДж/моль. Ее величина соответствует теплоте растворения никеля в жидком алюминии (60,8 кДж/моль в интервале температур 973-1173К [8], 78,4 кДж/г-моль в интервале температур 993-1073К [13]).

Повышение температуры активизировало процесс растворения. Скорость растворения никеля в жидком алюминии возрастает в 5-6 раз с ростом температуры от 973 до 1123К. При 973К ее величина, по данным работ [8, 14], составляет соответственно $3{,}71 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}24 \cdot 10^{-4}$, при 1123К - $22{,}34 \cdot 10^{-4}$ и $11{,}5 \cdot 10^{-4}$ г/(см^2·с). При взаимодействии никеля с жидким алюминием на поверхности никеля образуется фаза Ni_2Al_3. Одновременно с образованием этой фазы происходит растворение атомов никеля в алюминии [15]. После оседания капли площадь взаимодействия жидкого алюминия с твердым никелем увеличивалась, интенсивность диффузионного обмена возрастала, повышалась концентрация никеля в алюминии, что приводило к увеличению поверхностного натяжения припоя [16] и сдерживанию растекания. Растекание на этой стадии регламентировалось протеканием диффузионных процессов на межфазной границе. Коэффициент диффузии никеля в жидкий алюминий $D_{Ni}=5 \cdot 10^{-4}$ см^2/с, энергия активации диффузии Е=28,1кДж/моль [14]. Увеличение скорости растекания происходило только при достаточном перегреве образцов, активирующем процессы межфазного взаимодействия по периметру капли припоя. В области относительно высоких температур (1063-1123К) энергия активации растекания составила 35,2 кДж/моль. Возможно, процесс на этой стадии регламентируется диффузией алюминидов в расплаве. Энергии активации диффузии алюминидов никеля $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 составляют 32,6±4,2 и 42,3±4,8 кДж/моль соответственно [8].

Таким образом, процесс растекания алюминия по никелю в условиях пайки является активационным процессом, сопровождается образованием интерметаллидных фаз на контактной границе алюминия с никелем, что изменяет условия массопереноса компонентов и условия смачивания и определяет кинетику растекания.

Выводы. Металлофизическим исследованием зоны взаимодействия никеля с алюминием в условиях пайки установлено, что на границе алюминий – никель формируется реактивно-диффузионный спай с образованием интерметаллидных фаз Ni_2Al_3 и $NiAl_3$.

При этом в результате реактивной диффузии формируется двухфазная переходная зона, имеющая ровную четкую границу с никелем. Со стороны припоя фаза с ячеистой формой роста кристаллизуется в виде островковых или иглообразных включений, направленных в сторону при-

поя почти под прямым углом к подложке, что создает корсетный эффект. Совокупность реакционно-диффузионных процессов на межфазной границе, образование интерметаллидных фаз с преимущественно ионным типом химической связи и их столбчатый рост оказывают корпоративное воздействие на сдерживание растекания алюминия по никелю.

Библиографический список

1. Иванько А.А. Твердость: Справочник.- Киев: Наукова думка, 1968.-127с.
2. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов: Справочное руководство. - М.: Металлургия, 1971. - 352с.
3. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справочник. - М.: Наука, 1977 - 227с.
4. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Иванова Т.С. Кинетика растекания алюминия по никелю // Порошковая металлургия. – 1978. - №11. - С.46-51.
5. Изучение природы и особенностей формирования приконтактной зоны при растекании алюминия по никелю / Еременко В.Н., Иванова Т.С., Лесник Н.Д. и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1989. - №5. - С.21-25.
6. Влияние подготовки расплава на структуру и свойства интерметаллидного сплава на основе Ni_3Al / Б.В. Николаев, Г.В. Тягунов, Б.А. Баум и др. // Известия АН СССР. Металлы. – 1991. - №1. - С.104-200.
7. Хансен М., Андерко К.. Структуры двойных сплавов. - М.: Металлургиздат, 1962. Т.1,2. - 1487с.
8. Кинетика растворения никеля в жидком алюминии / Еременко В.Н., Натанзон Я.В., Титов В.П. и др. // Известия АН СССР. Металлы. – 1975. - №1. - С.64-66.
9. Рябов В.Р. Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами. – Киев: Наукова думка, 1983. - 262с.
10. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Кострова Л.И. Исследование межфазного взаимодействия по контактной границе при растекании алюминия по кобальту // Контактные свойства расплавов. - Киев: Наукова думка, 1982. - С.3-7.
11. Кубашевский О., Эванс Э.. Термохимия в металлургии. - М.: Издательство иностранной литературы, 1954.- 421с.
12. Баринов Г.И. Кинетика растворения металлов в жидком алюминии // Технология материалов электронной техники. – Красноярск. 1970. - С.82-86.
13. Еременко В.Н., Натанзон Я.В. Кинетика растворения металлов в металлических расплавах в условиях внешней задачи // Порошковая металлургия. – 1970. - №8(92). - С.40-52.
14. Неверов В.Н., Пименов В.Н. Взаимодействие никеля с твердым и жидким алюминием // Физика и химия обработки материалов. – 1980. - №4. – С.68-70.

15. Неверов В.Н., Пименов В.Н. Взаимодействие никеля с твердым и жидким алюминием // Физика и химия обработки материалов. – 1980. - №4. – С.68-70.

16. Ниженко Н.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: Справочник. - М.: Металлургия, 1981. – 208с.

Материал поступил в редакцию 27.02.06.

A.A. CHULARIS, G.V.CHUMACHENKO, P.I.SELEZNEV

INVESTIGATION OF TRANSITION ZONE OF INTERACTION BETWEEN ALUMINIUM AND NICKEL UNDER BRAZING CONDITIONS

Structure of transition zone and mechanism of interaction between aluminium and nickel under brazing conditions are investigated.

ЧУЛАРИС Александр Александрович (р.1938), доктор технических наук (1997), профессор кафедры МиАСП ДГТУ (1998). Окончил РИСХМ (1961). Область научных интересов: металлофизические процессы при получении сварных и паяных соединений.
Имеет более 100 печатных публикаций.

ЧУМАЧЕНКО Галина Викторовна кандидат технических наук (2004), доцент кафедры ЛХОМ ДГТУ (2005). Окончила РИСХМ (1983).
Область научных интересов: металлофизические процессы при формировании литых и паяных конструкций.
Имеет 22 печатные публикации.

СЕЛЕЗНЕВ Павел Игоревич (р.1978), инженер кафедры МиАСП ДГТУ, окончил ДГТУ (2001).
Имеет одну печатную работу.